

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Изучение закономерностей синтеза тонкослойных неорганических сорбентов и
областей их применения для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных
отходов
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№2.1.1.1/32

Зав.кафедрой РХ и ПЭ

(подпись, дата)

Воронина А. В.

Научный руководитель

(подпись, дата)

Воронина А. В.

Исполнитель

Семенищев В. С.

РЕФЕРАТ

Итоговый отчет о научно-исследовательской работе – 26 с., 13 рис., 5 табл., 6 источников.

СОРБЦИЯ, ФЕРРОЦИАНИДЫ, ЖИДКИЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, ЦЕЗИЙ, СТРОНЦИЙ.

Объектами исследования являются поверхностно-модифицированные ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана.

Целью данной работы является изучение закономерностей синтеза поверхностно-модифицированных неорганических сорбентов и способов их применения для переработки жидких радиоактивных отходов и иммобилизации радионуклидов цезия и стронция.

В ходе работы был поставлен ряд экспериментов по изучению закономерностей синтеза смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (сорбент Т-55), исследованы механизмы и закономерности сорбции радионуклидов синтезированным сорбентом в присутствии различных мешающих примесей, возможности иммобилизации радионуклидов цезия и стронция.

На основании полученных экспериментальных данных были сделаны выводы о возможных сферах применения синтезированного сорбента для переработки ЖРО различного состава и для сорбционного концентрирования в методах анализа природных вод и технологических растворов на радионуклиды цезия.

По результатам, полученным в данной работе, написано 2 статьи в зарубежные рецензируемые журналы и 4 тезиса докладов на конференции.

Работа оформлена согласно ГОСТ 7.32-2001.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. Экспериментальная часть	7
2.1. Исследование химизмов синтеза ферроцианидных сорбентов	7
2.1.1. Условия синтеза ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана	7
2.1.2. Исследование процессов, протекающих при 3 стадии модифицирования	7
2.1.3. Исследование процессов, протекающих при 4 стадии модифицирования и идентификация образующихся сорбционных центров	9
2.2. Исследование химизмов сорбции цезия сорбентом Т-55	13
2.3. Изучение возможности применения сорбента Т-55 для дезактивации ЖРО различных типов	17
2.3.1. Влияние состава кислых, щелочных и высокосолёных ЖРО	17
2.3.2. Влияние поверхностно-активных веществ и комплексообразователей	18
2.3.3. Оценка возможности применения смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов	21
3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	23
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	26

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РАО – радиоактивные отходы;
ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;
НАО – низкоактивные радиоактивные отходы;
САО – среднеактивные радиоактивные отходы;
ВАО – высокоактивные радиоактивные отходы;
ЯТЦ – ядерный топливный цикл;
МАГАТЭ – Международное Агентство по Атомной Энергетике;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ЭДТА – этилендиаминтетраацетат натрия;
 K_d – коэффициент распределения, мл/г;

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики в ближайшем будущем во многом будет зависеть от экологически приемлемого решения проблемы обращения с РАО. Стратегия обращения с ЖРО зависит в первую очередь от удельной активности этих отходов. По удельной активности ЖРО делятся на НАО, САО и ВАО. По современным концепциям обращения с ЖРО наиболее целесообразным способом переработки НАО является сорбционное извлечение радионуклидов до достижения остаточного уровня их содержания в отходах, позволяющего считать их нерадиоактивными. Поскольку основными радионуклидами, обуславливающими более 90% активности НАО, являются такие долгоживущие изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , основное внимание уделяется развитию технологий сорбционного извлечения и безопасного захоронения именно этих радионуклидов. При этом наибольший интерес представляют собой, в первую очередь, неорганические сорбционные материалы, обладающие высокой радиационной, термической и химической стойкостью, селективностью к извлекаемым радионуклидам.

При обращении с реальными ЖРО предприятий ЯТЦ основной проблемой, затрудняющей их переработку, как правило, является многокомпонентность их состава, а также зачастую высокие концентрации кислот и солей. Так, основная часть высокоактивных ЖРО, образующихся в PUREX-процессе, представляет собой сильноокислые или высокосолевые рафинаты, содержащие до 8 моль/л HNO_3 и NaNO_3 . В практике обращения со слабоактивными сточными водами наибольшее значение имеют стоки спецканализаций душевых, содержащие ПАВ, а также растворы после дезактивации оборудования, содержащие комплексообразователи (в основном ЭДТА). В связи с этим большой интерес представляет исследование возможностей применения разрабатываемых сорбентов для извлечения радионуклидов цезия из трудноперерабатываемых ЖРО.

Согласно концепции, разработанной МАГАТЭ, РАО любого агрегатного состояния должны быть переведены в отверждённые формы. Основной целью иммобилизации САО и ВАО является максимальное уменьшение их объема и перевод в химически- и радиационно-устойчивую форму, которая сохраняет свою стабильность на протяжении всего времени хранения отходов. При таком подходе обеспечиваются надежная изоляция отходов от окружающей среды в течение продолжительного периода и более простое обслуживание мест хранения. Одним из важнейших барьеров в системе мультибарьерной защиты биосферы должна стать матрица, в которую включены РАО. Отработанные ионообменные материалы представляют собой особый тип РАО, требующий специальных способов обращения. В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации отработанных сорбентов используются, главным образом, цемент, битум и полимеры. В некоторых странах для захоронения/хранения отработанных ионитов применяется метод их непосредственной упаковки в герметичные

контейнеры без инкорпорирования в отверждающую матрицу, однако такой метод малопригоден для захоронения большинства органических ионообменных смол.

Таким образом, большой практический интерес представляет разработка новых сорбционных материалов, перспективных для переработки ЖРО разного уровня активности, пригодных не только для концентрирования радионуклидов, но и являющихся устойчивыми минералоподобными матрицами, пригодными для долговременного хранения или окончательного захоронения иммобилизованных радионуклидов. Такими сорбентами могут стать минералоподобные сорбенты на основе гидроксидов титана и циркония. Свойства синтезированных материалов зависят от условий синтеза. Поэтому необходимо исследование закономерностей синтеза с целью осуществления направленного синтеза высокоспецифичных, селективных, химически устойчивых сорбентов, а также разработка способов их применения.

Целью данной работы является изучение закономерностей синтеза поверхностно-модифицированных неорганических сорбентов и способов их применения для переработки жидких радиоактивных отходов и иммобилизации радионуклидов цезия и стронция. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Исследовать закономерности синтеза смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (сорбент Т-55) с применением Мёссбауэровской и инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии, определения удельной поверхности методом низкотемпературной абсорбции азота. Получить экспериментальные кривые “lg C_т – lg C_р” для процесса сорбции никеля гидратированным диоксидом титана, определить величину коэффициента распределения никеля.

- Исследовать механизмы сорбции радионуклидов синтезированным сорбентом, выявить лимитирующие стадии процесса, оптимизировать метод синтеза с целью получения высокоспецифичных сорбентов, обладающих хорошими кинетическими характеристиками.

- Исследовать поведение радионуклидов в сорбционных системах с учетом их концентрационных различий, форм состояния, состава и показателей водных сред. Получить экспериментальные зависимости сорбции цезия сорбентом Т-55 от концентрации мешающих компонентов ЖРО: азотной кислоты, нитрата натрия, поверхностно-активных веществ, ЭДТА.

- Определить диапазон применимости смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана для дезактивации ЖРО различного состава, концентрирования и иммобилизации радионуклидов Cs и Sr с целью их последующего долговременного хранения или окончательного захоронения.

- Исследовать возможность применения разработанного сорбента Т-55 для сорбционного концентрирования в методах анализа природных вод и технологических растворов на радионуклиды цезия.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Исследование химизмов синтеза ферроцианидных сорбентов

1.1.1 Условия синтеза ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана

Для получения смешанных ферроцианидов никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана был использован метод термического и химического модифицирования, включающий следующие стадии:

1. Перевод исходного носителя (гидратированного диоксида титана марки Т-5 ($5\% \text{ZrO}_2$), NH_4^+ -форма, температура сушки 100°C , фракция $0,2 - 0,4$ мм, производство ЗАО ПНФ «Термоксид») в водородно-натриевую форму.
2. Прокаливание диоксида титана при $350 - 400^\circ\text{C}$ для увеличения механической прочности.
3. Насыщение диоксида титана ионами Ni^{2+} в статических условиях.
4. Обработка насыщенного никелем диоксида титана раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ для получения смешанных ферроцианидов.

В зависимости от условий синтеза были получены четыре образца сорбента, содержащие после первой стадии модифицирования разные количества никеля в своём составе: образцы 1 и 2 – 14 мг Ni/г , образец 3 – 28 мг Ni/г , образец 4 – стадия 3 модифицирования отсутствовала. Условия проведения четвёртой стадии модифицирования были одинаковыми для образцов 2–4. В результате реализации данного метода на поверхности и в поровом пространстве заранее сформированных и прокалённых матриц неорганического материала-носителя должны сформироваться новые сорбционно-активные фазы, предположительно: для образца 1 – смешанного ферроцианида никеля-калия, образцов 2–3 – смешанного ферроцианида никеля-калия и ферроцианида титана, образца 4 – только ферроцианида титана. В дальнейшем образцу №2, обладающему лучшими сорбционными характеристиками и наиболее перспективному для переработки ЖРО, было присвоено название смешанный ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана и марка Т-55.

1.1.2 Исследование процессов, протекающих при 3 стадии модифицирования

Основным методом исследования 3 и 4 стадии синтеза стал метод ИК-КР-спектроскопии. При этом на каждой стадии синтеза последовательно были отобраны образцы для ИК-спектроскопии. Общий вид ИК-спектров различных образцов сорбентов приведен на рисунке 1.

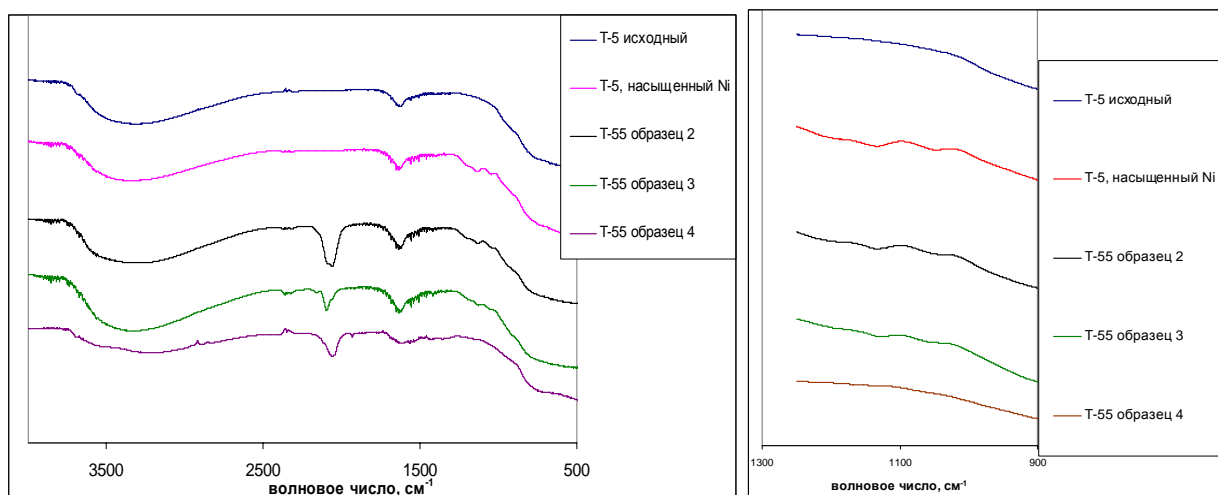


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов сорбентов на различных стадиях синтеза

После насыщения основы никелем в ик-спектрах появляется серия пиков поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с явно выраженными пиками 1045 и 1120 см^{-1} , которые после модифицирования не исчезают, а остаются в неизменном виде (см. рисунок 1). При этом данная серия пиков отсутствует на ИК-спектре образца 4, при синтезе которого отсутствовала стадия насыщения основы никелем.

Для расшифровки этой серии пиков было проведено сравнение данного участка спектра со снятым спектром сульфата никеля и спектрами оксидов двухвалентного и трехвалентного никеля из базы данных [1]. Сравнение со спектром сульфата никеля (рисунок 2) необходимо по двум причинам: во-первых, насыщение Т-5 никелем проводили из раствора сульфата никеля, и в случае сорбции сульфат-ионов их можно без труда идентифицировать, а во-вторых, в данном соединении никель связан ионной связью. Сравнение со спектрами NiO и Ni_2O_3 необходимо для идентификации кратности ковалентной связи между никелем и кислородом.

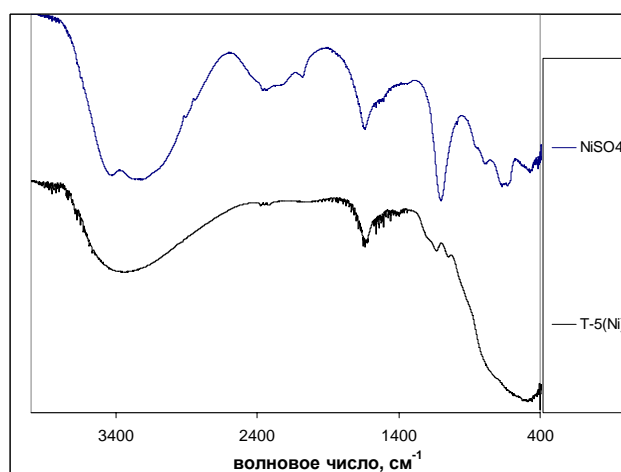


Рисунок 2 – ИК-спектры $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и Т-5, насыщенного никелем

Также была получена изотерма сорбции никеля сорбентом Т-5 в водородно-натриевой форме, прокаленном при 380°C , в области исходных

концентраций никеля $10^{-5} - 20$ мг/л с применением метода радиоактивных индикаторов с использованием метки ^{63}Ni . Условия: объем раствора – 20 мл; масса сорбента – 50 мг; pH = 6 – 7; время установления равновесия – 1 и 2 недели; измерение на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Изотерма представлена на рисунке 3. Результаты математической обработки полученных изотерм приведены в таблице 1.

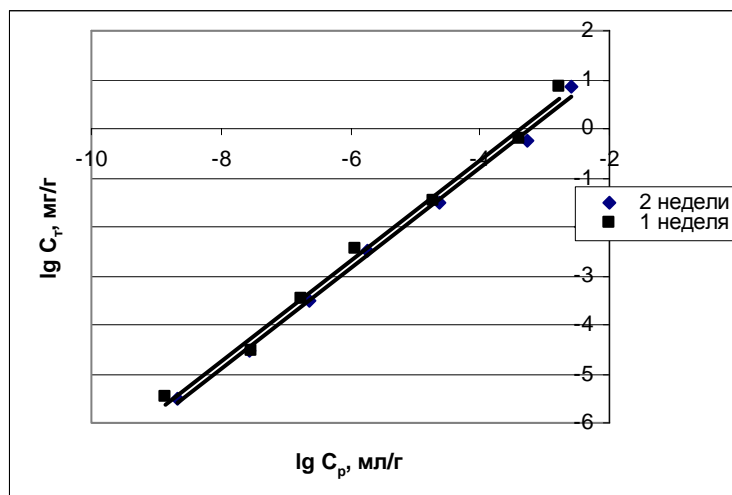


Рисунок 3 – Изотерма сорбции никеля сорбентом Т-5 в $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ форме, прокаленном при 380°C , в области исходных концентраций никеля $10^{-5} - 20$ мг/л

Таблица 1 – Результаты математической обработки изотермы сорбции никеля сорбентом Т-5

Время контакта сорбента с раствором	1 неделя	2 недели
Концентрационные границы участков, (исходная концентрация), мг/л	$10^{-5} \dots 20$	
a	1,03	1,02
Δa	0,10	0,07
b	3,5	3,3
Δb	0,6	0,4
K_d , мл/г	$10^{(3,5 \pm 0,6)}$	$10^{(3,3 \pm 0,4)}$

Таким образом, определено, что время установления сорбционного равновесия составляет не более 1 недели, а коэффициент распределения никеля для сорбента Т-5 составляет $10^{(3,5 \pm 0,6)}$ мл/г.

1.1.3 Исследование процессов, протекающих при 4 стадии модифицирования и идентификация образующихся сорбционных центров

После проведения последней стадии модифицирования у всех образцов сорбента Т-55 появляется серия пиков в области $2000 - 2200 \text{ см}^{-1}$, соответствующая фазе ферроцианида; при этом заметна явная разница между

ик-спектрами образцов, синтезированных при различных условиях. Так для всех образцов характерно наличие пиков поглощения при частоте 2060 и 2092 см^{-1} , но соотношения между интенсивностями этих пиков сильно различаются. В ик-спектре образца № 3 присутствует ярко выраженный пик поглощения с минимумом 2165 см^{-1} , идентифицированный как резонанс колебания мостиковых циангрупп, характерных для смешанного ферроцианида $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Таким образом, из сравнения ик-спектров разных образцов в области 2000–2200 см^{-1} следует несколько выводов. Во-первых, смешанный ферроцианид никеля-калия $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ достоверно присутствует только в зеленом образце, который принципиально отличается от остальных бóльшим содержанием никеля в твердой фазе. Кроме этого, согласно таблице 2.2 молярные отношения K/Ni и Fe/Ni для этого образца наиболее близки к стехиометрии соединения $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Таблица 2.2 – Элементный состав образцов ферроцианидов

Сорбент	Содержание элементов, мг/г сорбента			Молярное отношение		Цвет образца
	K	Fe	Ni	K/Ni	Fe/Ni	
образец 1	$1,7 \pm 0,3$	$8,9 \pm 1,5$	$7 \pm 1,3$	0,33	1,33	жёлтый
образец 2	$7,6 \pm 1,4$	13 ± 3	$4,7 \pm 1,1$	2,38	2,75	черно- синий
образец 3	$28,1 \pm 3,8$	$17,0 \pm 2,1$	$15,9 \pm 1,8$	2,66	1,12	зеленый

Во-вторых, наличие пиков 2060 и 2092 см^{-1} в различных количественных соотношениях указывает на то, что они не могут относиться к одному химическому соединению и являются, скорее всего, результатом наложения пиков. Следовательно, при последней стадии синтеза образуется как минимум три различных химических соединения в различной пропорции в зависимости от условий синтеза. Наиболее вероятно, что нерасшифрованными соединениями могут быть молекулярно адсорбированный или кристаллизованный гексацианоферрат калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, такие труднорастворимые соли $\text{K}_2\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ($\lg \text{ПР} = -33,63$ [2]) и $\text{K}_4\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ($\lg \text{ПР} = -47,27$ [2]).

Одним из выдвинутых в ходе исследования предположений было предположение о присутствии в составе сорбентов фазы соединения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (за счет этого темно-синего соединения сорбент может приобретать черно-синюю окраску), которое может образовываться в процессе последней стадии синтеза за счет термического разложения части желтой кровавой соли с выделением ионов Fe^{3+} и окисления двухвалентного железа до трехвалентного растворенным кислородом. Однако сравнение полученных ИК-спектров сорбентов с ИК-спектром $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ показало, что данное соединение в процессе синтеза не образуется, т.к. в спектрах сорбентов отсутствуют пики 499, 598, 1416 и 3259 см^{-1} .

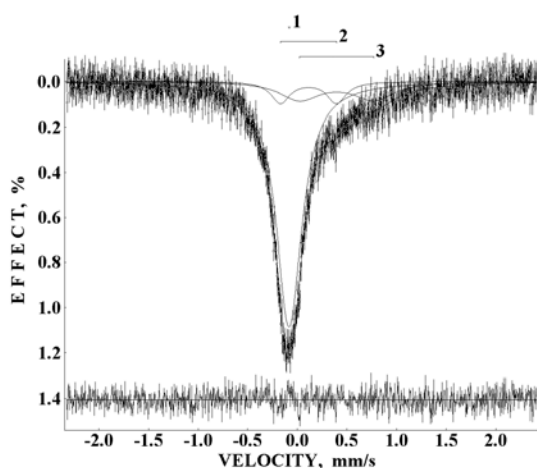
При изучении изображений поверхности исходного носителя и модифицированных образцов, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (SEM) марки LEO - 420 при увеличении 10000 раз, было сделано предположение, что различие в содержании никеля в составе твёрдой фазы приводит во время второй стадии модифицирования к разной степени пересыщения раствора по $K_2Ni[Fe(CN)_6]$. При этом сорбированные ионы никеля фактически становятся центрами кристаллизации синтезируемой фазы ферроцианида. При повышении степени пересыщения увеличивается число мелких частиц, срастающихся в последствии в плотные и плохо проницаемые структуры, что и наблюдается для образца 3. Снижение степени пересыщения приводит к увеличению размеров кристаллов. Оптимизированное количество равномерно распределенных центров кристаллизации приводит к образованию высокодисперсной фазы, что обеспечивает большее количество доступных для цезия сорбционных центров и, следовательно, более высокую обменную емкость сорбента. Такое предположение хорошо согласуется с данными по удельной поверхности образцов сорбента, определенной по сорбции-десорбции азота на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e, представленными в таблице 2. Видно, что образцы 3 и 4, состоящие из плотных структур, обладают менее развитой поверхностью.

Таблица 2 – Удельная поверхность образцов ферроцианидов

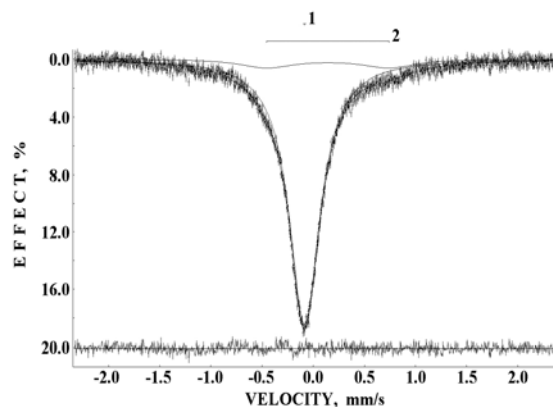
Образец	$S_{уд} \pm \Delta S, м^2/г$
образец 1	$134,0 \pm 1,2$
образец 2	$128,2 \pm 1,9$
образец 3	$118,8 \pm 0,9$
образец 4	$118,6 \pm 2,7$

Помимо высоких значений удельной поверхности ($120 - 130 м^2/г$) факт высокой дисперсности фазы ферроцианида подтверждается также по данным рентгенофазового анализа рентгеноаморфностью образцов.

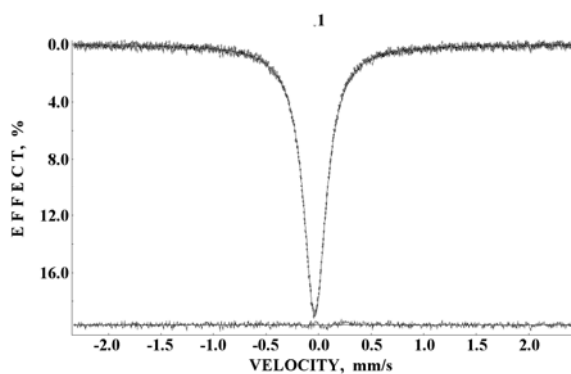
Благодаря наличию железа в составе ферроцианидной группировки, для изучения особенностей 4-й стадии модифицирования возможно использование эффекта Мёссбауэра. На рисунке 4 представлены Мёссбауэровские спектры образца 2 и синтезированных образцов сравнения $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Результаты обработки Мёссбауэровского спектра образца 2 показали наличие трех компонентов спектра: одного синглета и двух слабых дублетов; это указывает на то, что в результате модифицирования в образце 2 присутствует до трёх различных железосодержащих соединений.



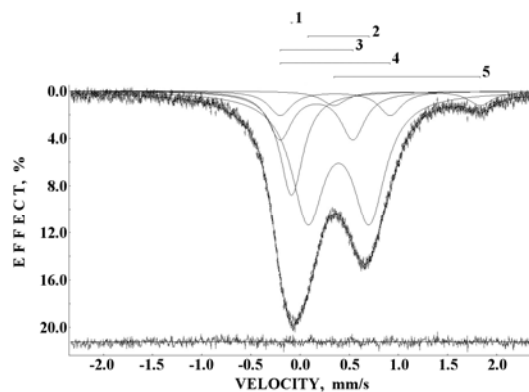
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4 – Мёссбауэровские спектры образца №2 ферроцианидного сорбента (а), $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (б), $K_4[Fe(CN)_6]$ (в), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (г)

Величины изомерного сдвига основных синглетных линий ($-0,083 \pm 0,005$ мм/с (образец 2), $-0,084 \pm 0,005$ мм/с ($K_2Ni[Fe(CN)_6]$) и $-0,036 \pm 0,005$ мм/с ($K_4[Fe(CN)_6]$)) указывают на то, что $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ является основным железосодержащим компонентом в образце 2, а кристаллизации $K_4[Fe(CN)_6]$ в порах сорбента в процессе модифицирования не происходит. Два слабых дублета в спектре образца 2 свидетельствуют о наличии в составе сорбента трехвалентного железа, вероятно, в виде феррицианид-иона или Fe^{3+} , которые могут появляться вследствие окисления ферроцианид-иона из-за повышенной температуры и окислительных условий при 4-й стадии модифицирования. Тем не менее, отсутствие совпадений компонентов спектра образца 2 с компонентами спектра $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ указывает на отсутствие формирования этого соединения в чистом виде, что также подтверждается ИК-спектроскопией.

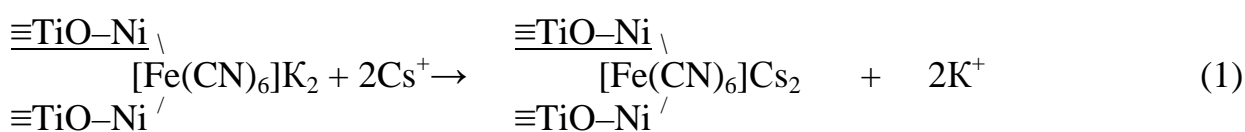
1.2. Исследование химизмов сорбции цезия сорбентом Т-55

В работе [3] приведена экспериментально полученная изотерма сорбции цезия из водопроводной воды смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (кривая 1). На изотерме сорбции можно различить три прямолинейных участка, что говорит о наличии у сорбента трёх типов специфичных к цезию сорбционных центров, каждый из которых характеризуется своими значениями коэффициента распределения цезия (K_d) и статической обменной ёмкости (СОЕ). С применением метода наименьших квадратов были рассчитаны углы наклона линейных участков изотермы и равновесные K_d , по изотерме определены статические обменные ёмкости сорбционных центров и рассчитаны параметры сорбционного сродства. Результаты статистической обработки изотермы приведены в таблице 3.

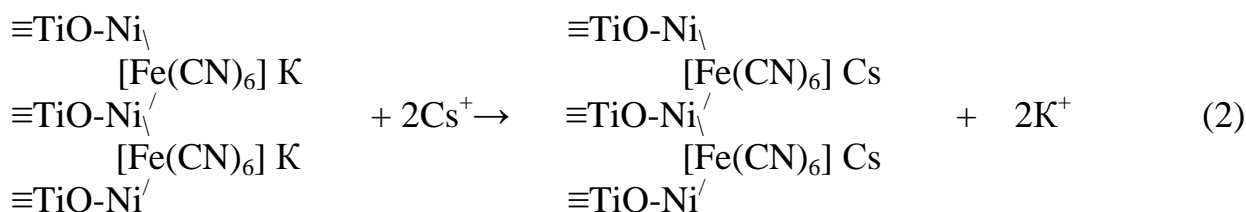
Таблица 3 – Результаты статистической обработки изотермы сорбции цезия из водопроводной воды ($pH = 7,8 \pm 0,2$) смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана

Номер линейного участка изотермы	Параметры уравнения $\lg C_T = \lg K_d + a \cdot \lg C_P$		Концентрационные границы линейных участков (исходная концентрация в растворе), мг/л,	Достигнутая на отдельном участке статическая обменная емкость, мг/г	Параметр сорбционного сродства, мл/мг
	$\lg K_d \pm \Delta \lg K_d$	$a \pm \Delta a$			
1	$5,6 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-4}$	0,001	$2,14 \cdot 10^8$
2	$4,2 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,1$	$5 \cdot 10^{-3} \div 5$	14,6	2260
3	$2,4 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,08$	$50 \div 500$	255	1,01

Заполнение сорбционных центров первого и второго типа может быть описано в рамках модели ионного обмена. Ранее было показано и подтверждено исследованиями в данной работе, что сорбционный центр I типа представляет собой фазу смешанного ферроцианида никеля-калия. Используемые методы исследования в связи со сложностью состава формирующейся фазы ферроцианида не позволяют установить стехиометрию образующихся соединений. Предположительно химизм сорбции может быть представлен как:

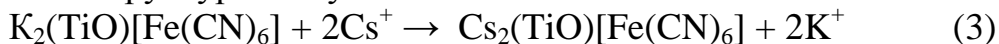


или



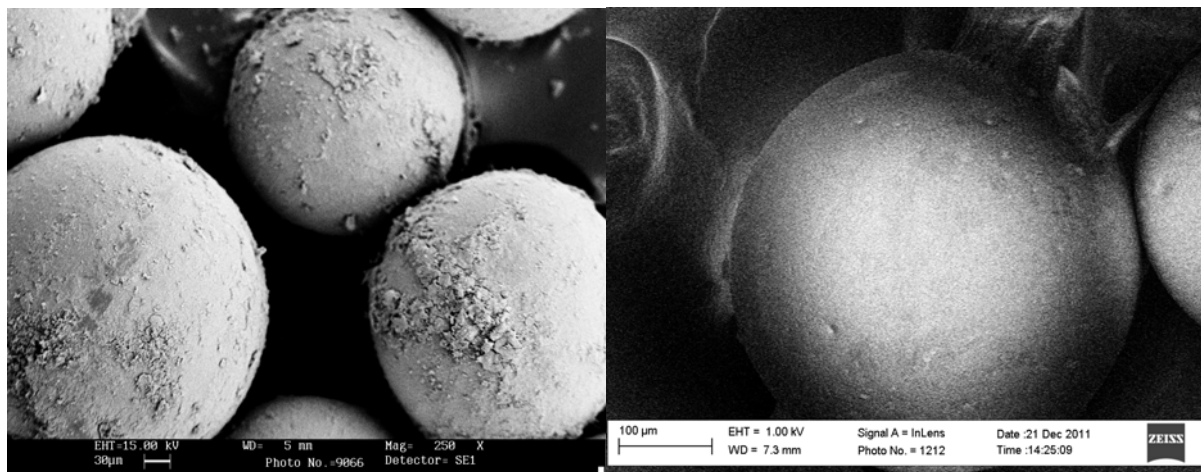
Цезий легко замещает ионы калия и, возможно, часть ионов никеля, находящихся в межкристаллических пустотах матрицы. Последнее объясняется некоторой неравноценностью связей между атомами никеля Ni(II) и группой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [4].

Вторым сорбционным центром является ферроцианид титана. Предположительно это могут быть фазы $\text{K}_2(\text{TiO})[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2(\text{TiO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и менее вероятно $\text{K}_4\text{Ti}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, так как образование последнего приводит к деструкции основы (гидратированного диоксида титана) и снижению прочностных характеристик, а сорбент обладает высокой механической прочностью. Возможный химизм сорбции: обмен цезия на ионы калия или H_3O^+ , находящиеся в структурных пустотах.



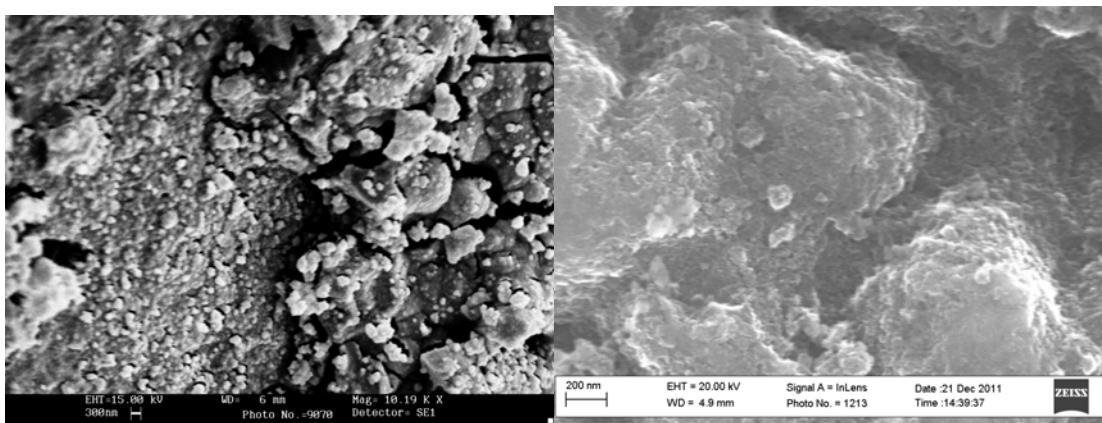
Для идентификации сорбционных центров третьего типа и описания химизма сорбции дополнительно были привлечены физико-химические методы исследования.

На рис. 5 представлены фотографии поверхности исходного образца смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (а, в) и образца, насыщенного цезием (б, г). Фотографии, позволяют увидеть на поверхности сферической гранулы исходного образца смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана фазу со сложной иерархической структурой (рис. 5а). При насыщении сорбента цезием происходит исчезновение этой фазы (рис. 5б) и полное изменение текстуры поверхности гранулы сорбента (рис. 5г), связанное, вероятно, с химическим преобразованием поверхности и возможным перерождением фазы.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 5 – Текстура поверхности смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана: исходный образец (а, в), насыщенный цезием образец (б, г)

На рисунках 6 и 7 представлены инфракрасные спектры образцов исходного и насыщенного цезием сорбентов Т-55, а также ферроцианида калия (желтой кровяной соли). Насыщение образца сорбента Т-55 цезием проводили из раствора CsCl с концентрацией 100 мг/л.

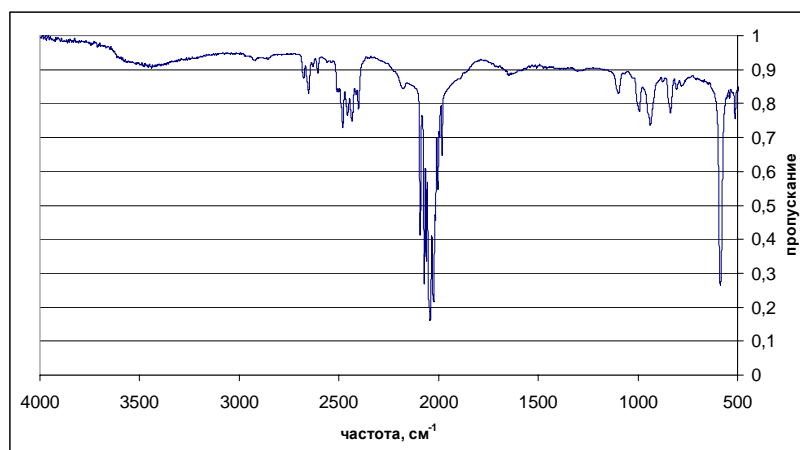
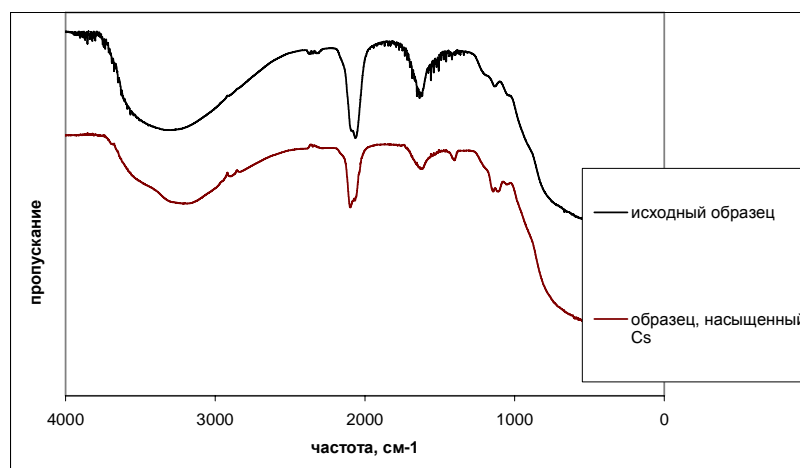


Рисунок 6 – ИК-спектр ферроцианида калия



а)

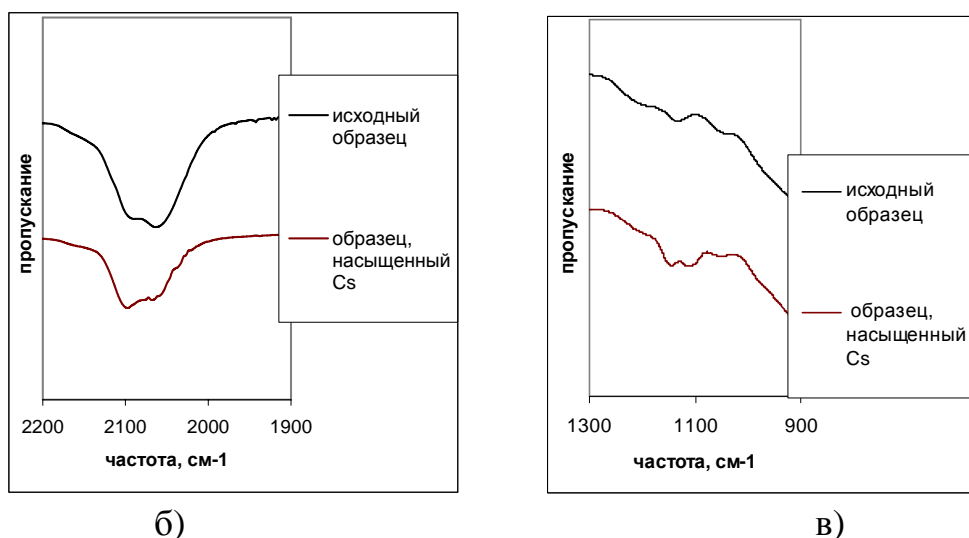


Рисунок 7 – Инфракрасные спектры образцов исходного и насыщенного цезием смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана: а) общий вид спектров; б) вид спектров в области 1900 – 2200 см^{-1} ; в) вид спектров в области 900 – 1300 см^{-1} .

В спектрах сорбентов присутствуют пики 2060 и 2092 см^{-1} , соответствующие колебательным частотам ферроцианид-иона и подтверждающие присутствие в фазе сорбента ферроцианидов. Очевидно, что в результате сорбции цезия происходит уменьшение интенсивности пика 2060 см^{-1} относительно пика 2092 см^{-1} , что свидетельствует о расходовании в процессе сорбции соединения, соответствующего этому пику. Пик поглощения при 2060 см^{-1} , скорее всего, соответствует свободному ферроцианид-иону в составе молекулярно-адсорбированных на поверхности $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, что согласуется с данными ИК-спектроскопии ферроцианида калия.

Наличие в составе синтезированных сорбентов хорошо растворимых ферроцианидов калия или натрия дополнительно подтверждается экспериментами по сорбции цезия. После насыщения образца сорбента цезием в ик-спектре появляется один дополнительный, пока нерасшифрованный пик с минимумом 1144 см^{-1} . Данный факт свидетельствует о том, что сорбция цезия происходит не только за счет ионообменных процессов, но также и за счет протекания химических реакций, в результате которых цезий оказывается связанным в соединении с ковалентной связью. В таблице 4 приведены значения удельной поверхности образцов смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана. Из таблицы 4 видно, что при насыщении сорбента цезием удельная поверхность образца возрастает на 23%. Возрастание удельной поверхности ещё раз подтверждает возможность образования в процессе сорбции новой фазы.

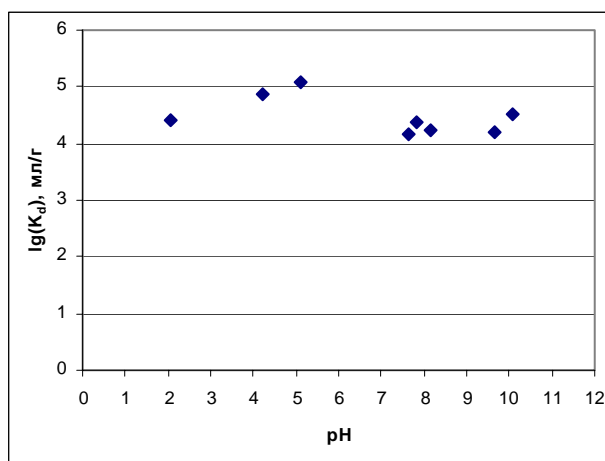
Таблица 4 – Удельная поверхность образцов смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана

Образец	$S_{уд} \pm \Delta S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$
исходный образец	$123 \pm 2,5$
образец, насыщенный цезием	$158,3 \pm 1,5$

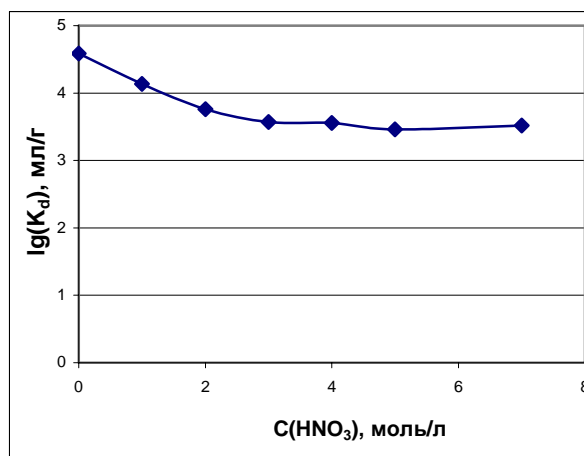
2.3. Изучение возможности применения сорбента Т-55 для дезактивации ЖРО различных типов

2.3.1. Влияние состава кислых, щелочных и высокосолёных ЖРО

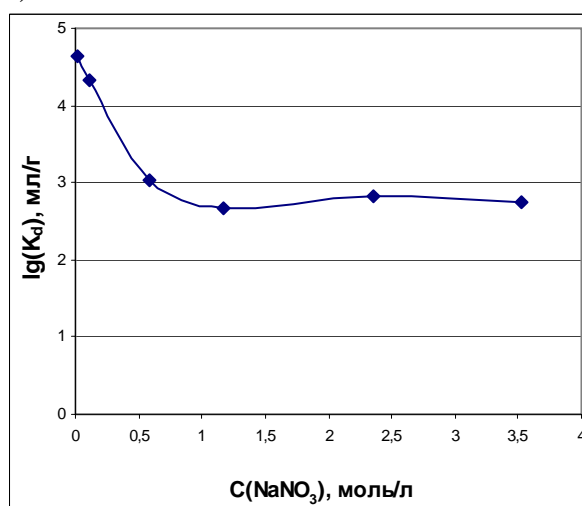
Зависимость степени сорбции цезия от pH раствора представлена на рисунке 8, а. Показано, что на изученном интервале pH от 1 до 10 коэффициент распределения цезия практически не зависит от pH раствора.



а)



б)

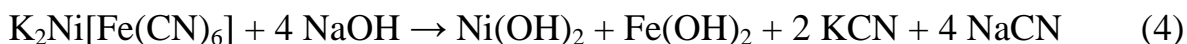


в)

Рисунок 8 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от pH раствора (а), концентрации HNO_3 (б), концентрации NaNO_3 (в)

Зависимость коэффициента распределения цезия от концентрации HNO_3 представлена на рисунке 8, б. Видно, что с ростом кислотности раствора коэффициент распределения цезия снижается на порядок от $3,8 \cdot 10^4$ мл/г для нейтральных растворов до $3,7 \cdot 10^3$ мл/г для 3 моль/л HNO_3 и остается практически постоянным при дальнейшем увеличении кислотности. Это позволяет использовать данный сорбент для извлечения цезия из растворов, содержащих до 7 моль/л HNO_3 . Зависимость коэффициента распределения цезия от концентрации NaNO_3 представлена на рисунке 8, в. Увеличение солевого фона до концентрации NaNO_3 до 10 г/л приводит к снижению коэффициента распределения цезия в связи конкурентной сорбцией натрия. При более высоких концентрациях NaNO_3 (до 300 г/л) коэффициент распределения остается практически постоянным и составляет почти 10^3 мл/г.

Наиболее сильное отрицательное влияние на сорбцию цезия оказывают щелочные растворы. Проведенные эксперименты показали, что при выдерживании сорбента в растворе с концентрацией NaOH 0,01 моль/л в течение суток происходит необратимое разрушение фазы ферроцианида никеля-калия, протекающее по уравнению (4):



При концентрации NaOH 0,1 моль/л и выше разрушение происходит в течение часа. Наличие в растворе щелочи с концентрацией 0,002 моль/л (что соответствует расчетному значению $\text{pH}_{\text{p-ра}} = 11,3$) и менее не оказывает существенного влияния на процесс сорбции цезия.

2.3.2. Влияние поверхностно-активных веществ и комплексообразователей

На рисунке 9 представлены зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации ПАВ при исходной концентрации цезия в растворе 0,001 мг/л (рисунок 9, а) и 1 мг/л (рисунок 9, б).

Из экспериментальных данных видно, что независимо от исходной концентрации цезия при концентрации ПАВ до 10 г/л (что заметно выше концентраций ПАВ, обычно присутствующих в сточных водах спецканализаций) какое-либо влияние на сорбцию цезия отсутствует.

На рисунке 10, а-в представлены зависимости коэффициенты распределения цезия от концентрации ЭДТА при различных исходных концентрациях цезия. Экспериментальные данные показывают, что в различных диапазонах концентраций цезия влияние ЭДТА на его сорбцию существенно различается. Так, при малых исходных концентрациях цезия (1 мг/л и менее) влияния ЭДТА на сорбцию цезия не наблюдается при концентрации ЭДТА до 0,01 моль/л, при этом K_d составляет 10^4 мл/г. При концентрации ЭДТА 0,05 моль/л наблюдается прямолинейное снижение коэффициента распределения цезия с тангенсом угла наклона прямой $\text{tg } \alpha = (-0,6 \pm 0,4)$ при $C_{\text{Cs}} = 10^{-3}$ мг/л и $(-0,7 \pm 1,4)$ при $C_{\text{Cs}} = 1$ мг/л.

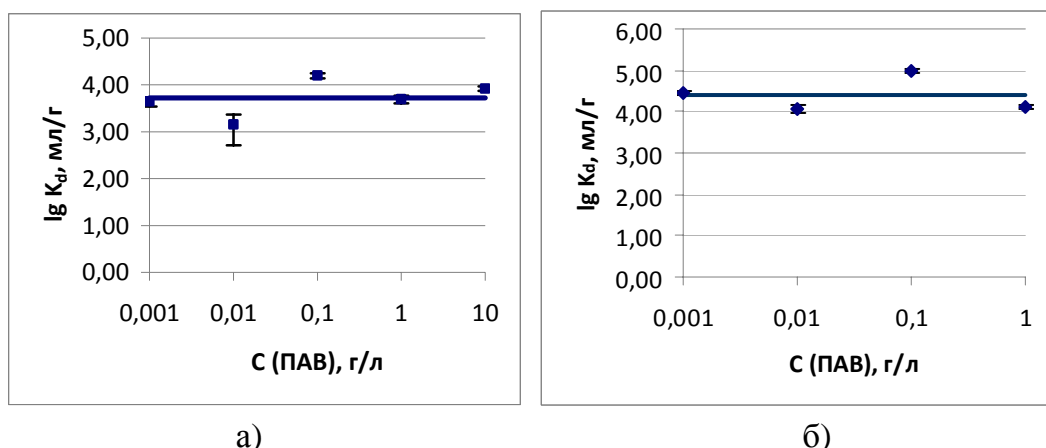


Рисунок 9 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации ПАВ при исходной концентрации C_s 10^{-3} мг/л (а) и 1 мг/л (б)

В то же время при исходной концентрации цезия 100 мг/л коэффициент распределения цезия не зависит от концентрации ЭДТА на всем изученном интервале и составляет 10^2 мл/г. Такое различие поведения сорбента при разных исходных концентрациях цезия можно объяснить действием различных сорбционных центров.

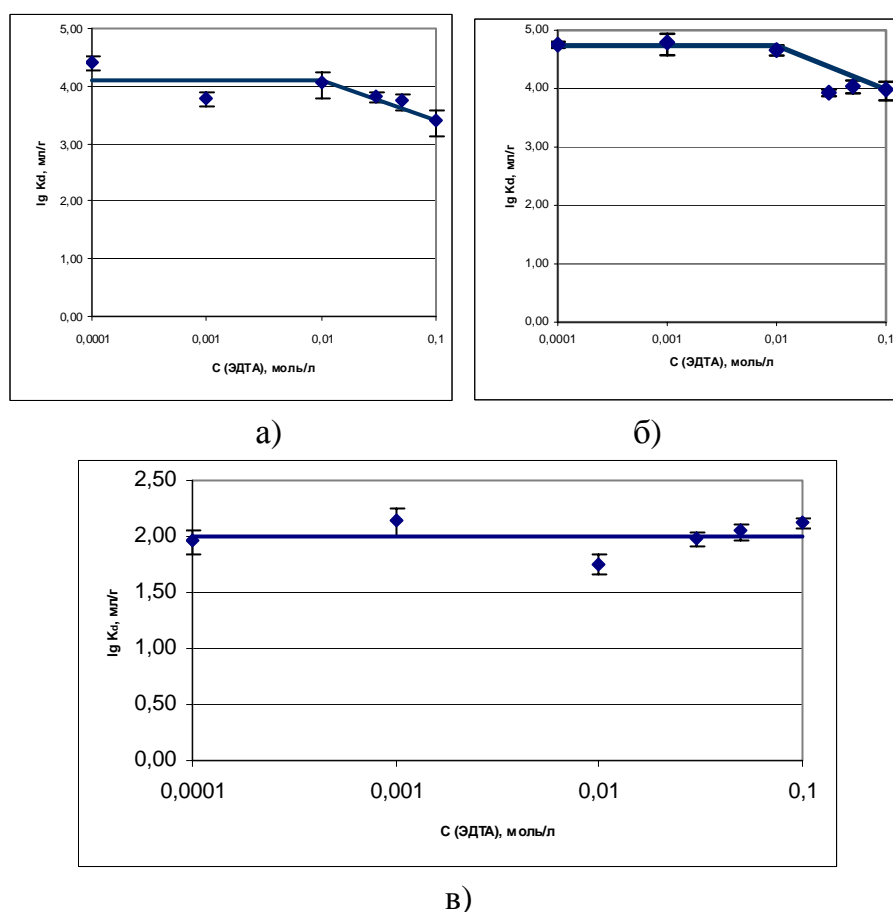


Рисунок 10 – Зависимости коэффициентов распределения цезия от концентрации ЭДТА при исходной концентрации C_s 10^{-3} мг/л (а), 1 мг/л (б) и 100 мг/л (в)

В процессе сорбции при низких концентрациях цезия до 1 мг/л ($7,5 \cdot 10^{-6}$ М) визуально наблюдалось изменение цвета сорбента, возможно связанное с химическим преобразованием ферроцианидной фазы сорбента, что подтверждается также инфракрасными спектрами образцов (см. рисунок 11; фазе ферроцианида соответствует двойной пик поглощения в области 2000 – 2200 см^{-1}), насыщенных цезием из растворов, содержащих 0,03 М ЭДТА и различное количество цезия.

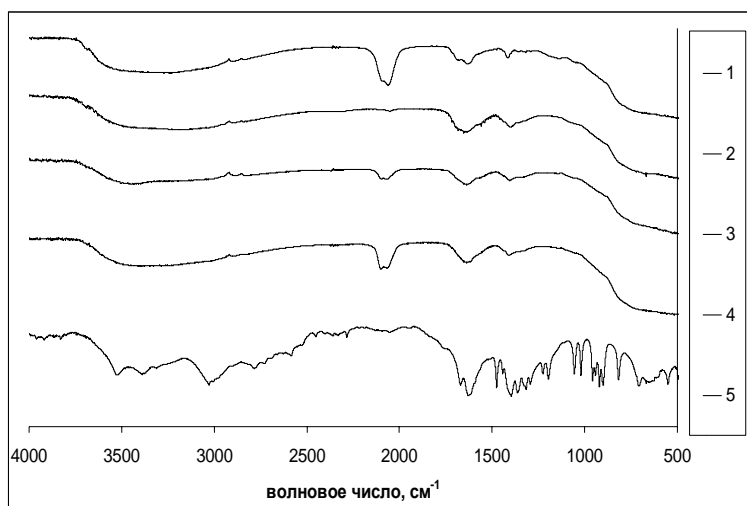
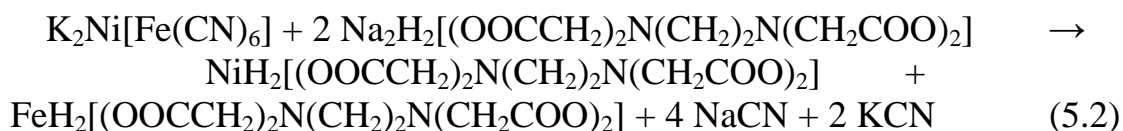


Рисунок 11 – ИК-спектры образцов исходного сорбента Т-55 (1) и сорбента Т-55 после сорбции цезия из растворов, содержащих 0,03 моль/л ЭДТА и 10^{-5} мг/л (2), 1 мг/л (3) и 100 мг/л (4) цезия, а также ЭДТА (5)

Ранее было показано, что пики поглощения при 2060 см^{-1} и 2092 см^{-1} соответствуют свободному ферроцианид-иону, в том числе в составе соли $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, кристаллизованной на поверхности и в поровом пространстве сорбента Т-55. Из рисунка 11 прослеживается явная зависимость между интенсивностью ферроцианидных пиков в образцах сорбента Т-55 до и после сорбции цезия и концентрацией цезия в растворе. Сравнение полученных спектров со спектром ЭДТА (рисунок 5.4, кривая 5) показывает, что после контакта сорбента с раствором ЭДТА полностью остается в растворе и не задерживается в твердой фазе.

При концентрации цезия 10^{-5} мг/л наблюдается почти полное исчезновение указанных пиков поглощения, при 1 мг/л – резкое снижение их интенсивности, связанные с растворением кристаллизованной в поровом пространстве соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и возможным растворением фазы смешанного ферроцианида никеля-калия. Растворение ферроцианидной фазы сорбента Т-55 обусловлено образованием устойчивых комплексов ЭДТА с никелем (логарифм константы устойчивости $\lg K_1 = 18,62$ [5]) и железом (II) ($\lg K_1 = 14,20$ [5]) и, протекает по реакции (5.2):



При концентрации цезия в растворе 100 мг/л происходит подавление процесса химического преобразования фазы ферроцианида. При этом изотерма сорбции цезия из растворов, содержащих 0,03 моль/л ЭДТА, на всём рассматриваемом интервале концентраций имеет вид изотермы Лэнгмюра (рисунок 12). Рассчитанный по изотерме равновесный коэффициент распределения цезия составил $10^{(4,4 \pm 0,8)}$ мл/г.

Особенности протекания сорбционных процессов в разных концентрационных диапазонах можно объяснить различными химизмами сорбции, так как сорбент Т-55 является полифункциональным сорбентом.

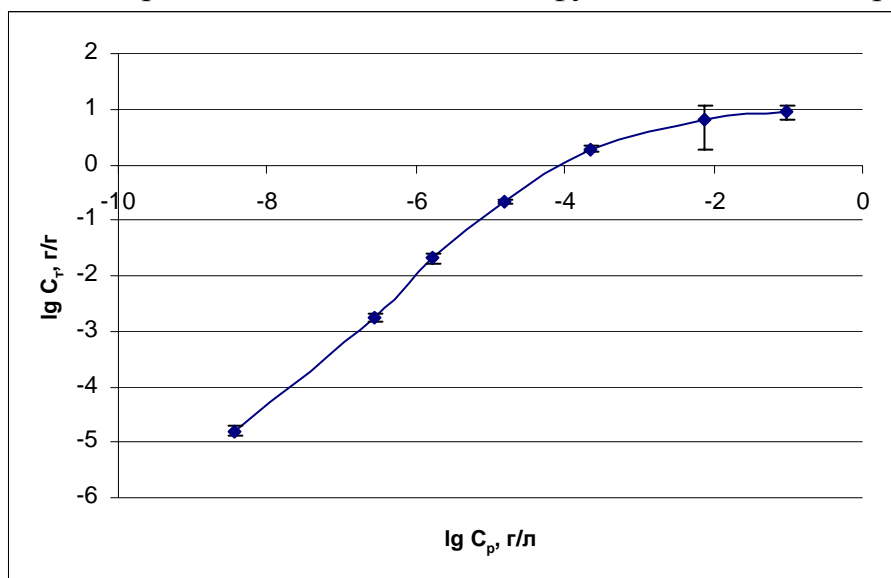


Рисунок 12 – Изотерма сорбции цезия из растворов, содержащих 0,03 моль/л ЭДТА

В области концентраций цезия до 1 мг/л поглощение цезия сорбентом протекает по ионообменному механизму, процесс сорбции лимитирует внутренняя диффузия цезия. При концентрации цезия 100 мг/л происходит растворение кристаллизованной в поровом пространстве $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и осаждение смешанного ферроцианида никеля-цезия. Описанное выше исследование кинетики сорбции цезия подтверждает наличие при сорбции очень быстрой стадии – химической реакции. Поэтому в случае сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л в присутствии 0,03 моль/л ЭДТА устойчивость ферроцианида никеля-цезия оказывается выше, чем устойчивость комплексов ЭДТА с железом и никелем, а быстрая кинетика процесса сорбции позволяет образоваться ферроцианиду никеля-цезия быстрее, чем разрушится исходная фаза ферроцианида.

2.3.3. Оценка возможности применения смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов

Исследована устойчивость насыщенного цезием и стронцием сорбента Т-55 к выщелачиванию. Образцы сорбента Т-55 насыщали в статических

условиях стабильным изотопом цезия с меткой изотопа ^{137}Cs . Содержание цезия в образцах после насыщения составляло 1,8 % масс., что соответствует массовой активности в пересчете на ^{137}Cs – 1,6 Ки/г. Удельную поверхность образцов сорбента определяли по методу сорбции – десорбции азота на установке ASAP-2400.

Химическую стойкость насыщенных образцов сорбента, определяли методом длительного выщелачивания по методике ГОСТ Р 52126-2003 [6], используя в качестве выщелачивателя дистиллированную или водопроводную воду и имитат морской воды. На рисунке 13 приведены типичные кривые выщелачивания цезия и стронция из сорбента Т-55. Исследовано термическое поведение насыщенного цезием сорбента Т-55, а также получена зависимость степени выщелачивания цезия от температуры прокаливании сорбента (таблица 5).

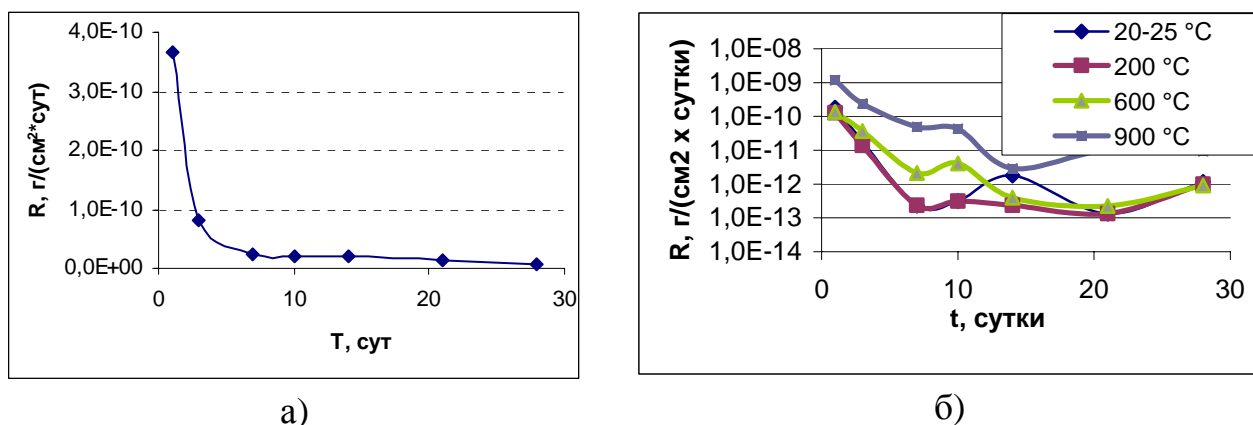


Рисунок 13 – Зависимость скорости выщелачивания цезия из насыщенного образца сорбента Т-55, высушенного при 20°C (а), и стронция из насыщенного образца сорбента Т-55 при различных температурах термообработки дистиллированной водой от времени

Таблица 5 – Потери при прокаливании, скорости (R) и суммарные степени выщелачивания цезия из сорбента Т-55 при различных температурах прокалки

Температура прокалки, °C	R, г/см ² *сут	Потери цезия при прокаливании, %	Степень выщелачивания за первые сутки, %	Суммарная степень выщелачивания за 28 суток, %
100	$1,1 \cdot 10^{-10}$	6,53	1,69	4,78
150	$1,7 \cdot 10^{-11}$	11,07	9,80	14,50
200	$4,2 \cdot 10^{-11}$	7,57	67,08	73,15

Результаты экспериментов показали хорошую устойчивость насыщенных образцов к выщелачиванию цезия, а также их термическую стойкость до 100 – 120 °C.

Также предложено использовать сорбент Т-55 в радиохимическом анализе различных водных сред для выделения и концентрирования

радионуклидов цезия в динамических условиях. Экспериментально показана возможность десорбции цезия с насыщенного сорбента раствором 5 М NaOH; определено, что выход цезия на стадии сорбции составляет не менее 99,5%, а на стадии десорбции – 96,5%.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С применением физико-химических методов (ИК-, КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, метода определения удельной поверхности, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, Мёссбауэровской спектроскопии, метода радиоактивных индикаторов) исследованы процессы, протекающие при поверхностном модифицировании гидратированного диоксида титана ферроцианидами. Показано, что при насыщении сорбента Т-5 никелем происходит хемосорбция никеля с его локальным гидролизом. Установлено, что на заключительной стадии модифицирования (обработка раствором $K_4Fe(CN)_6$) сорбированные ионы никеля становятся центрами кристаллизации синтезируемой фазы ферроцианида. При увеличении концентрации $K_4Fe(CN)_6$ и повышении степени пересыщения на поверхности сорбента увеличивается число мелких частиц, срастающихся в последствии в плотные и плохо проницаемые структуры. Снижение степени пересыщения приводит к увеличению размеров кристаллов. Оптимизированное количество равномерно распределенных центров кристаллизации приводит к образованию высокодисперсной фазы (удельная поверхность составляет до $130 \text{ м}^2/\text{г}$), что обеспечивает большее количество доступных для цезия сорбционных центров. Высокая дисперсность ферроцианидной фазы также подтверждается рентгеноаморфностью образцов по данным рентгенофазового анализа. Используемые методы исследования в связи со сложностью состава формирующейся ферроцианидной фазы не позволяют установить стехиометрию образующихся соединений. Предположительно в фазе сорбента, в зависимости от концентрации ферроцианида калия, могут образовываться такие труднорастворимые соединения как $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, $K_2(TiO)[Fe(CN)_6]$ и молекулярно адсорбированный ферроцианид калия $K_4Fe(CN)_6$. Наибольшей сорбционной активностью и ёмкостью обладает сорбент с тремя типами сорбционных центров.

2. Исследованы статика и кинетика сорбции цезия смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана, химизмы сорбции цезия в различных областях концентраций, выявлены факторы, обуславливающие высокую ёмкость сорбента. Установлено, что наличие у сорбента трёх типов специфичных к цезию сорбционных центров, каждый из которых реализуется в определённой области концентраций и характеризуется своими значениями коэффициента распределения цезия и статической обменной ёмкости, обуславливает и различие в химизмах сорбции. Заполнение сорбционных центров первого и второго типа хорошо

аппроксимируется уравнением Ленгмюра, поэтому сорбция цезия сорбентом Т-55 в концентрационной области от $2 \cdot 10^{-7}$ до 50 мг/л может быть описана в рамках модели ионного обмена. Предположительным химизмом сорбции цезия в области высоких концентраций (более 50 мг/л) является осаждение смешанного ферроцианида никеля-цезия в поровом пространстве сорбента. Данное предположение подтверждено данными ИК-КР-спектроскопии, электронной микроскопии и метода определения удельной поверхности. Реализация механизма осаждения приводит к увеличению ёмкости до 270 мг/г и удельной поверхности сорбента на 23% (до 158 м²/г).

3. Установлено, что сорбент марки Т-55 можно эффективно использовать для извлечения радионуклидов цезия из сильноокислых (до 7 моль/л HNO₃), слабощелочных (до pH = 11) и нейтральных высокосолевых (до 10 г/л NaNO₃) растворов, а также для очистки загрязненных цезием вод, содержащих поверхностно-активные вещества (до 1 г/л) и ЭДТА (до 0,05 моль/л). Предложено использование сорбента для очистки от цезия широкого спектра ЖРО различного состава и различных уровней активности.

4. Показано, что сорбент Т-55 является эффективной матрицей для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция. Впервые определены скорости выщелачивания цезия и стронция из насыщенных радионуклидами образцов различными типами вод в условиях длительного хранения. При использовании в качестве выщелачивателя дистиллированной воды скорости выщелачивания составляют для цезия от $3,7 \cdot 10^{-10}$ до $8,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут), для стронция от $1,8 \cdot 10^{-10}$ до $1,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут); при использовании в качестве выщелачивателя водопроводной воды для стронция – от $1,4 \cdot 10^{-11}$ до $1,5 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сут). Предложено упрощение методики определения скорости выщелачивания радионуклидов, иммобилизованных в минералоподобные сорбенты. В связи с высокой сорбционной ёмкостью и необратимостью процесса сорбции цезия, механической и химической устойчивостью предложено использовать сорбент Т-55 для изготовления закрытых источников гамма-излучения на основе ¹³⁷Cs с удельной активностью до 10 Ки/г.

5. По результатам исследований написано 2 статьи для зарубежных рецензируемых журналов и 3 тезиса докладов на англоязычные конференции. Список статей:

1. Voronina, A. V. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev, E. V. Nogovitsyna, N. D. Betenekov [Текст] // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2013. Vol. 298. - Issue 1. - P. 67-75.

Журнал “Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” индексируется в базе данных Scopus, импакт-фактор – 1,5. Статья опубликована в октябре 2013 г.

2. Semenishchev, V. S. Characterization of T-55 sorbent using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution [Текст] / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina, M. I. Oshtrakh // Hyperfine Interactions.

Журнал “Hyperfine Interactions” индексируется в базе данных Scopus, без импакт-фактора. Статья прошла рецензирование и принята к опубликованию.

Список тезисов докладов:

1. Semenishchev, V. S. Characterization of T-55 sorbent using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution [Текст] / V. S. Semenishchev, A. V. Voronina, M. I. Oshtrakh / ICAME 2013 - International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. - Opatija, 2013. - P. 126.
2. A.V. Voronina, V.S. Semenishchev. Sorption decontamination of liquid radioactive wastes with further immobilization of radionuclides into mineral-similar sorbents - Das internationale Simposium Euro-eco Hannover 2013 “Okologische, technologische und rechtliche Aspekte der Lebensversorgung”, Ганновер, Германия. Конференция состоится в декабре 2013 года.
3. V.S. Semenishchev, A.V. Voronina. T-55 sorbent for radiochemical analysis and liquid radioactive wastes treatment. – The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry, Россия, Москва, 21-25 ноября 2013 г. Сборник тезисов докладов еще не получен.

Тексты тезисов и статей прилагаются.

6. Полученные результаты исследований включены в диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана для концентрирования радионуклидов и переработки жидких радиоактивных отходов». Предзащита диссертации успешно пройдена 11.11.2013 на кафедре радиохимии и прикладной экологии, в настоящее время оформляются документы для представления диссертации в совет. Выписка из протокола заседания кафедры прилагается.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Он-лайн база данных ИК-КР-ЯМР-спектров [Электронный ресурс]. - Режим доступа : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
2. Кумок, В. Н. Произведения растворимости [Текст] / В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. - Новосибирск : Наука, 1983. - 267 с.
3. Voronina, A. V. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev, E. V. Nogovitsyna, N. D. Betenkov [Текст] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. - 2013. Vol. 298. - Issue 1. - P. 67-75.
4. Вольхин, В. В. Общая характеристика сорбционных свойств двухвалентных переходных металлов [Текст] / В. В. Вольхин, М. В. Зильберман [и др.] // Журнал неорганической химии. - 1975. - № 1. - С. 54-59.
5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] : справочник / Ю. Ю. Лурье. - М. : Химия, 1979. - 346 с.
6. ГОСТ Р 52126-2003 «Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания» [Текст] : ГОСТ. - М. : Госстандарт России, 2003. - 5 с.